

Identificación de minerales mediante difracción de rayos X utilizando bases de datos online de libre acceso

Mineral identification by X-ray diffraction using online and free access databases

DAVID BENAVENTE, JUAN CARLOS CAÑAVERAS, JAVIER MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, MARÍA C. MUÑOZ CERVERA, MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ GARCÍA Y SALVADOR ORDÓÑEZ

Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Carretera San Vicente del Raspeig s/n. 03690 San Vicente del Raspeig (Alicante). david.benavente@ua.es

Resumen El artículo proporciona una metodología sencilla para la identificación de minerales mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo utilizando bases de datos mineralógicos de libre acceso y online. Las bases de datos utilizadas son la base de datos mineralógicas webmineral y la base de datos de estructuras cristalinas de la *American Mineralogist Crystal Structure Database*, AMS. En el presente trabajo se han elaborado 3 actividades resueltas de estudios reales y en orden creciente de dificultad. Se ha pretendido hacer hincapié en puntos donde el profesor puede interactuar con el alumno y promover la capacidad de análisis, síntesis y razonamiento crítico del alumno ante un problema de investigación en geología. Finalmente se ha elaborado un Anexo donde se recogen recomendaciones para que el profesor desarrolle sus propias actividades

Palabras clave: Cristalografía, Difracción de Rayos X, Identificación Mineral.

Abstract *The paper provides a simple methodology for mineral identification by means of a powder X-ray diffraction technique using online and free access mineralogical databases. The databases used are the mineralogical database webmineral and the crystal structures database of the American Mineralogist Crystal Structure Database, AMS. In this paper, we present 3 activities with key based on real studies, graded in difficulty. We have tried to emphasize the items where the teacher can interact with the students and help develop their critical thinking skills in the context of a geology research problem. Finally, we have developed an Annex which contains recommendations for the teacher in order to develop further activities.*

Keywords: Crystallography, X-ray diffraction, Mineral Identification.

INTRODUCCIÓN

Los minerales se definen como sólidos homogéneos naturales con una composición química definida, pero no generalmente fija, y una disposición atómica ordenada. Las claves de esta definición son la composición química y la estructura cristalina y la gran mayoría de sus características dependen de éstas. La difracción de rayos X con el método de polvo, DRXP, es una técnica que proporciona una información detallada sobre la estructura cristalina de cualquier sólido cristalino, incluidos los minerales, por lo que probablemente es la herramienta más importante en la identificación de minerales en suelos y rocas.

La interacción de los rayos X con los átomos de un mineral produce un diagrama de difracción, el cual

es característico de dicho mineral. Esta característica hace que el diagrama de difracción de polvo se considere como la huella dactilar de la fase cristalina que lo ha producido, pudiendo ser usado para su identificación. Cuando se analiza una muestra problema polimineral, la posición de los picos de cada mineral en la mezcla no varía, pero sí su intensidad (cuantificada como la altura o el área del pico) (Fig. 1). La intensidad de un pico de difracción en la mezcla depende de varios factores (Klug y Alexander, 1974; Rodríguez Gallego, 1982; Bloss, 1994), aunque destaca la concentración del mineral en la mezcla (cuanta mayor sea su concentración, mayor será la intensidad del pico); y su poder reflectante (para una misma concentración, cuanto mayor es su poder reflectante menor es su intensidad). En general, está ampliamente

aceptado que la difracción de rayos X puede plantear problemas de resolución y, por lo tanto, generar incertidumbre cuando un mineral tiene una concentración menor del 3-5%, por lo que su abundancia en la mezcla problema no puede ser cuantificada de forma certera (Ordóñez *et al.*, 2000). La información que se puede obtener del diagrama de difracción es más amplia de la comentada anteriormente. Su estudio queda fuera del objetivo del presente artículo aunque algunos ejemplos del análisis del perfil e intensidad de los picos, la posición de cada uno de ellos en el diagrama de difracción y presencia de fases amorfas se esquematizan en la Fig. 1.

Existen varios métodos de identificación basados en la difracción de rayos X, así como de software específico y comercial para ello. Su uso se suele descartar en los primeros cursos de grado por motivos didácticos (fuera de los objetivos curriculares), de tiempo (se necesita experiencia para su buen uso) y económicos (en muchos casos se necesita comprar licencias de uso).

El procedimiento más extendido en prácticas docentes (e incluso en la vida profesional) es el método de las fichas PDF (*Powder Diffraction File*). Ésta requiere el conocimiento aproximado de los posibles minerales que va a contener la muestra problema. Este conocimiento se adquirirá a lo largo del grado y de la vida profesional. Por ejemplo, si trabajamos con calizas podríamos esperar encontrar carbonatos, como calcita y dolomita; si tenemos que controlar los minerales de una explotación de mina sabemos cuáles son los minerales habituales en esas condiciones; en una reacción química, conocemos los reactivos y los posibles productos al final del experimento; etc. Por lo tanto, en estos casos tendremos la colección de fichas PDF de estos compuestos. Estas fichas se pueden adquirir en el ICDD (International Centre for Diffraction Data) o como veremos a continuación, en la base de datos libre *RRUFF* (<http://rruff.info/>).

El método de *Hanawalt* se suele desarrollar en asignaturas relacionadas con ciencias de materiales (que incluyen materiales geológicos). Éste se basa en contrastar los valores de los espaciados y de las intensidades de los picos con valores más altos del diagrama de la fase cristalina que se quiere identificar, con los recogidos en la base de datos *PDF*. Este método se suele trabajar en clase debido a su sencillez (desde el punto de vista metodológico), a la adquisición de conocimientos cristalográficos (uso de base de datos cristalográficos) y la formación del alumno (sirve para cualquier compuesto cristalino). Sin embargo, se requiere una suscripción a unas bases de datos muy caras y costosas de actualizar.

Recientemente se han desarrollado diferentes bases de datos de minerales de acceso *online* gratuito, enmarcadas en diferentes proyectos internacionales y centros de investigación: *webmineral*, *AMS* y *RRUFF*.

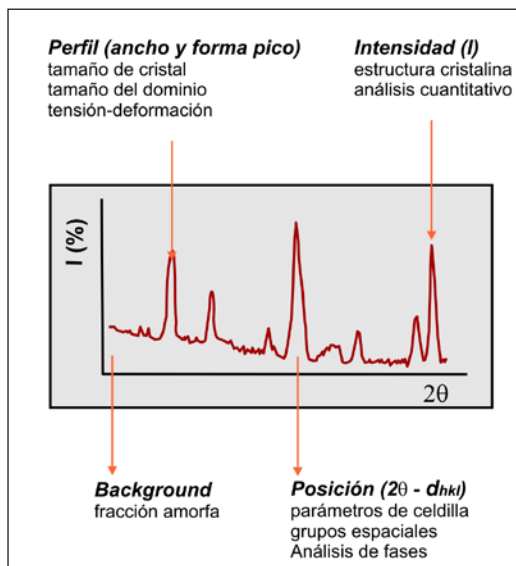


Fig. 1. Información básica que proporciona un diagrama de difracción de rayos X de polvo.

La base de datos *webmineral* (<http://webmineral.com/>) contiene información general de cada mineral, tal como sus tablas cristalográficas, estructuras cristalinas, de difracción de rayos X con el método de polvo cristalino, composición química, propiedades ópticas y físicas, clasificación mineral según *Dana* y *Strunz* e imágenes de los minerales en muestra de mano.

La base de datos de estructuras cristalinas de la Asociación Mineralógica Americana (*American Mineralogist Crystal Structure Database*), *AMS* (Downs y Hall-Wallace, 2003) (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) es una base de datos muy completa, pero no tan intuitiva como *webmineral*. Está relacionada con la *RRUFF* (Downs, 2006) (<http://rruff.info/>), la cual integra información de difracción de rayos X, espectroscópica (espectros de Raman e IR) y químicas de minerales.

El presente trabajo está destinado a alumnos de primeros cursos de estudios de grado como geología, ingeniería geológica, química, ciencias ambientales, arquitectura, bellas artes, etc., donde se estudien minerales y rocas. Los alumnos deberían haber adquirido los conocimientos básicos en materiales geológicos, cristalografía, mineralogía y petrología. Debido a que son prácticas de difracción de rayos X, es recomendable que el alumno conozca los principios básicos de interacción entre los rayos X y la materia cristalina, así como la ecuación de Bragg y que entienda un diagrama de difracción de muestras de polvo desorientado.

El objetivo que se plantean en el presente trabajo es mostrar una metodología alternativa y complementaria al método ampliamente usado de las fichas PDF, utilizando bases de datos mineralógicas *online* de libre acceso. Además, la utilización de estas bases de datos tiene varias ventajas tanto desde el punto de vista formativo como metodológico: (1) proporciona al alumno un conocimiento amplio, bien organizado y actualizado de las principales propiedades de la mayoría de minerales; (2) tanto

la utilización de bases de datos libres, como la de software libre, fomenta en el alumno el conocimiento (científico) abierto; (3) favorece que el alumno se familiarice con la lectura en inglés, materia que forma parte del currículo transversal propio de la mayoría de las universidades españolas como idioma extranjero.

Este tipo de prácticas han sido desarrolladas en la asignatura de Cristalografía del grado de Geología (Universidad de Alicante) con una buena aceptación por parte de los estudiantes. Se valora su utilidad al poner en práctica los conocimientos adquiridos, así como su aplicabilidad en las asignaturas de cursos superiores y salidas profesionales. Los resultados obtenidos en la implantación de este método tutorial han sido muy satisfactorios tanto desde el punto de vista metodológico como formativo (Benavente et al., 2012).

En este trabajo se presentan las actividades resueltas, haciéndose hincapié en puntos donde el profesor puede interactuar con el alumno y promover su capacidad de análisis, síntesis y razonamiento crítico. Finalmente se ha elaborado un Anexo donde se recogen recomendaciones para que el profesor desarrolle sus propias actividades.

METODOLOGÍA

La metodología general de identificación del mineral o minerales consta de dos partes: en primer lugar se trabaja con los tres picos más intensos en la base de datos *Webmineral* y se complementa con la base de datos *AMS*. *Webmineral* sólo contiene los tres primeros picos del diagrama de difracción, sin embargo, a veces es necesario conocer todos los picos del mineral para una correcta identificación,

para lo que usaremos la base de datos *AMS*. A continuación se explicará esta metodología de identificación de minerales.

A. Webmineral:

Para acceder a la información de difracción de rayos X con el método de polvo cristalino en la base de datos *Webmineral* presionar "X ray" [ó <http://webmineral.com/MySQL/xray.php>] (Fig. 2). Las opciones de búsqueda son:

1. Radiación monocromática. Por defecto, *Webmineral* usa la del cobre, pero se pueden llegar a elegir hasta ocho distintas.
2. Las búsquedas se pueden realizar con el primer, segundo y/o tercer picos más intensos.
3. Tolerancia: cuanto menos tolerancia, la búsqueda resulta más acotada; en cambio, si seleccionamos una tolerancia mayor, el programa busca coincidencias en un rango de d_{hkl} más grande.
4. Elementos: puede refinar la búsqueda a minerales que contenga uno o varios elementos. Se tiene que escribir entre signos porcentuales ("%"). Por ejemplo, si se quiere buscar minerales con calcio, se escribe %Ca%; o bien, con calcio y manganeso: %Ca%Mn%. En realidad, más que buscar elementos, busca letras en la fórmula química. Si se introduce %S% puede encontrar S, Si, As, etc.

B. American Mineralogist Crystal Structure Database (AMS):

Para acceder a la base de datos *AMS*: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

Los pasos a seguir son:

1. Introducir el nombre del mineral en el apartado **Mineral**.

Fig. 2. Pantalla de la base de datos *webmineral* mostrando las partes más importantes de la búsqueda de minerales con datos de difracción de rayos X. Los resultados de la búsqueda corresponden a la Actividad I

Acceso a tablas DRX

Buscador de minerales

X-Ray Diffraction Table

Minerals Arranged by X-Ray Powder Diffraction

Longitud de onda

dhkl del primer (D1), segundo (D2) y tercer (D3) pico más intenso

Tolerancia

Elementos químicos en la fórmula química del mineral

D _{hkl} A (2θ)	I (%)	D _{hkl} A (2θ)	I (%)	D _{hkl} A (2θ)	I (%)	Mineral	Formula
0.035(29.43)	100	2.095(43.14)	18	2.285(38.43)	18	Calcite	CaCO ₃
0.035(29.43)	100	2.285(38.43)	18	2.095(43.14)	18	Calcite	CaCO ₃

dhkl (2θ) - intensidad (I) del primer pico

dhkl (2θ) - intensidad (I) del segundo pico

dhkl (2θ) - intensidad (I) del tercer pico

Nombre del mineral

Fórmula química del mineral

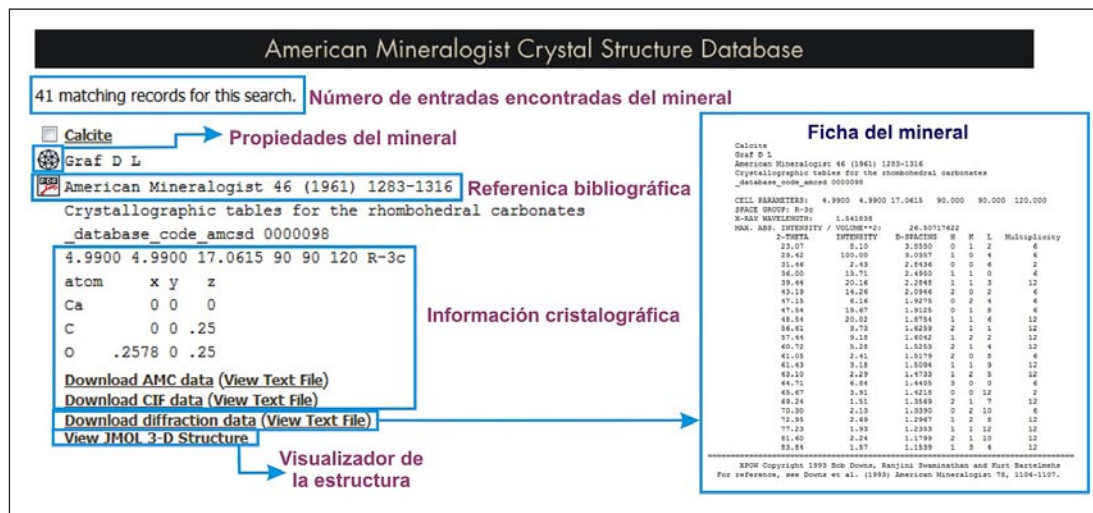


Fig. 3. Pantalla del resultado de la búsqueda de la calcita con la base de datos AMS mostrando las partes más importantes y la ficha del mineral.

2. La búsqueda puede dar más de un resultado para un mismo mineral. Seleccionar el que más se ajuste a nuestras necesidades (e.j.: el más moderno) en la opción: **(View Text File)** de **Download diffraction data** (Fig. 3). Aquí se encontrará información de los parámetros de celdilla, GSE y la información del diagrama de difracción de polvo: 2θ , $I(\%)$, d_{hkl} y los valores de hkl de cada pico (2-THETA; INTENSITY; D-SPACING; hkl). En otras palabras, esta información define la ficha del mineral y contiene la gran mayoría de datos que presentan las fichas PDF.

A veces, la opción de **Diffraction Search** puede ayudar en la búsqueda. El potencial de esta base de datos está fuera del objetivo de estas prácticas, pero es importante invitar al alumno que profundice un poco más y la conozca para poder utilizarla en su futuro académico-profesional.

ACTIVIDADES

En el presente trabajo se han desarrollado 3 actividades de casos reales y en orden creciente de dificultad.

Actividad 1. Muestra monomineral.

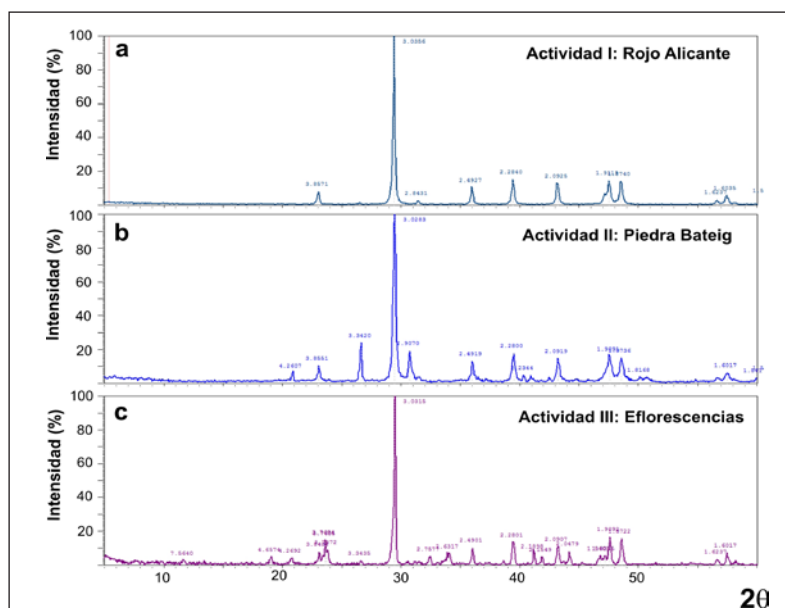
Esta actividad tiene como objeto identificar un mineral en una muestra problema. Este tipo de actividades se pueden desarrollar para identificar un mineral determinado que se tiene en la colección de minerales; minerales muestreados en el campo; en rocas constituidas mayoritariamente por un solo mineral (<98%), etc. Como se comentó anteriormente, la técnica de DRXP, en general, no puede detectar minerales con una concentración menor del 3-5%, así pues, es importante que el profesor destaque la limitación de la técnica y la necesidad de complementar el estudio con otras técnicas (por ejemplo, Fluorescencia de Rayos X para detectar elementos minoritarios, o Microscopio Electrónico para identificar minerales accesorios).

En esta actividad se ha seleccionado una roca, el “mármol” comercial Rojo Alicante, que constituye una caliza fosilífera (biomicrita) con una concentración mayor del 95% en calcita (Benavente et al., 2000). Los picos principales de difracción se recogen en la Tabla I y en la Fig. 4.

Nº PICO	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I (%)
1	23.04	3.8571	8
2	29.4	3.0356	100
3	31.44	2.8431	3
4	36	2.4927	10
5	39.42	2.284	15
6	43.2	2.0925	15
7	47.16	1.9256	7
8	47.52	1.9119	15
9	48.54	1.874	14
10	56.64	1.6237	3
11	57.42	1.6035	6
12	60.72	1.524	4

Tabla I. Picos más intensos del diagrama de difracción de rayos X por el método de polvo de la Actividad I.

Fig. 4. Diagramas de difracción de rayos X de polvo desorientado de las muestras de las diferentes actividades.



La información que se le aporta al alumno puede ser variada en función del objetivo de la actividad dentro del contenido curricular de la asignatura. A continuación, se muestran tres ejemplos en los que se proporcionan diferentes grados de información al alumno:

(1) Diagrama de difracción:

Este ejemplo es el más desfavorable ya que sólo se proporciona el diagrama de difracción (Tabla I y Fig. 4a). La metodología para la identificación del mineral podría tener los siguientes pasos: introducimos en *Webmineral* el valor de d_{hkl} del pico de mayor intensidad (3.0356 Å) con una tolerancia del 0.5%, proporcionando más de 141 resultados. Se introduce el segundo pico más intenso (2.2840 Å), con una tolerancia del 0.5%, obteniendo 3 resultados. Finalmente se introduce el tercer pico (2.0925 Å), con una tolerancia del 0.5%, concluyendo que es la calcita. Como la base de datos *Webmineral* sólo contiene información de los tres primeros picos, se ha de corroborar el resto de picos del mineral en la base de datos *AMS*. Se comprueba que es calcita y que no hay picos sin asignar, concluyendo que la roca sólo contiene calcita (o al menos, más del 95-98% en calcita).

iiEl alumno parte sólo de un diagrama de difracción y usa una base de datos de más 4700 minerales y ha concluido que sólo puede ser la calcita!!

(2) Diagrama de difracción y composición química.

En este ejemplo se le proporciona el diagrama de difracción y la composición química, o bien de forma cuantitativa (por ejemplo, con el análisis químico obtenido con fluorescencia de rayos X) o informando que la roca objeto de estudio se ataca con HCl diluido, lo que revela su naturaleza carbonatada cálcica. La estrategia a seguir es similar al ejemplo anterior pero incluyendo la composición química. Así, introducimos en *Webmineral* el valor de d_{hkl} del pico de mayor intensidad (3.0356 Å) con una tolerancia del 0.5%, y que contenga el elemento Calcio (%Ca%), obteniéndose 56 resultados. Si se acota los elementos al CaCO_3 (% CaCO_3 %) obtenemos como único resultado la calcita. La Fig. 2, en particular, muestra el resultado de esta búsqueda. Recordad que se ha de corroborar el resto de picos del mineral en la base de datos *AMS*.

(3) Caracterización de la roca.

Este ejemplo tiene como objeto enmarcar la técnica de difracción de rayos X en la caracterización mineralógica, geoquímica y petrológica de una roca. Es muy importante que el alumno relacione esta técnica y los conocimientos de cristalografía de forma transversal con las destrezas adquiridas en mineralogía, petrología, geoquímica, sedimentología, etc. Una actividad podría incluir el análisis químico; diagrama de difracción (estudio mineralógico); y de lámina delgada (estudio petrográfico) (ver más detalles en Benavente et al., 1999).

Actividad 2. Muestra polimineral.

Esta actividad tiene como objeto identificar varios minerales en una muestra problema. Este tipo de actividad es más complejo que los presentados anteriormente por lo que es aconsejable facilitar más información al alumno para el desarrollo de la práctica.

En esta actividad se ha seleccionado una calcaenita, cuyo nombre comercial es Piedra Bateig, variedad Azul. Es una piedra utilizada como material de construcción tanto en edificación actual como en el patrimonio (ej.: Catedral de la Almudena, Madrid), lo que le da una aplicación práctica a la actividad. Los picos principales de difracción de la muestra se recogen en la Tabla II y en la Fig. 4b. El profesor puede resaltar que el número de picos en el diagrama de difracción de la Piedra Bateig ha aumentado con respecto al Rojo Alicante, lo que indicaría que la roca tiene más minerales.

La estrategia a seguir para la identificación de los minerales incluye implícitamente su naturaleza calcárea. Así introducimos en *Webmineral* el valor de d_{hkl} del pico de mayor intensidad (3.0283 Å), con un 0.5% de tolerancia, y se obtienen 133 resultados. Si se acota la búsqueda con su naturaleza carbonatada (elemento CO_3 , % CO_3 %) se obtienen 7 resultados. En este punto, el profesor puede discutir en clase qué minerales podrían formar la roca (asociaciones minerales) y de los minerales encontrados cuál sería el más probable: se podría deducir directamente que se trata de la calcita y/o bien plantear usar el segundo pico. Si se opta por utilizar el segundo pico, el profesor debe cuestionar si el segundo pico del diagrama de difracción de la mezcla es el segundo pico del primer mineral, o es el primero del segundo mineral. La elección de la calcita se corrobora por la presencia, en el diagrama problema, de los picos a 2.285 Å y 2.095 Å. Finalmente, en la base de datos

Nº PICO	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I (%)
1	20.86	4.258	6
2	23.05	3.8551	10
3	26.65	3.342	24
4	29.47	3.0283	100
5	30.73	2.907	19
6	36.01	2.4919	13
7	39.49	2.28	18
8	40.33	2.2344	5
9	43.21	2.0919	15
10	47.59	1.9091	16
11	48.55	1.8736	15
12	50.17	1.8168	3
13	57.49	1.6017	6
14	57.55	1.6002	5
15	59.95	1.5417	3
16	60.79	1.5224	5

Tabla II. Picos más intensos del diagrama de difracción de rayos X de polvo de la Actividad II.

AMS se comprueba que la roca problema contiene calcita. Una vez identificada, se eliminan todos los picos de la calcita del diagrama de difracción problema (Tabla II, picos números: 2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14 y 16).

La metodología para la identificación del segundo mineral puede variar en función de la muestra, metodología de trabajo de clase, habilidad del alumno, etc. En cualquier caso, dicha metodología debe empezar con el pico de mayor intensidad que ha quedado en la Tabla II después de la eliminación de todos los picos de la calcita, es decir, el pico con un espaciado reticular de 3.342 \AA ($I=24\%$). De esta búsqueda se obtienen 58 resultados. El alumno podría acotar este resultado suponiendo que hay más minerales carbonatados (ej.: dolomita), por lo que incluiría la molécula CO_3 ($\%\text{CO}_3\%$), obteniendo 1 resultado: Ashburtonita ($\text{HPb}_4\text{Cu}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{HCO}_3)_4(\text{OH})_4\text{Cl}$).

En este punto, el profesor puede plantear si este mineral podría formar parte de una calcarenita. Como es casi imposible, hay que cambiar la estrategia, planteando qué mineral no carbonatado podría encontrarse en este tipo de rocas. Por ejemplo, un silicato. Esto hace que en la composición química se incluya el silicio ($\%\text{Si}\%$), con lo que se obtendrían 25 resultados. Los resultados obtenidos muestran claramente que el mineral más probable es el cuarzo. Este hecho se corrobora comprobando que el segundo pico (2.26 \AA) y tercer pico (1.81 \AA) del cuarzo están en la mezcla problema. Metodológicamente, el alumno tiene que acceder a la ficha del cuarzo en la base de datos AMS y comprobar si existen más picos del cuarzo en el diagrama de difracción de mezcla (Tabla II, picos números: 1, 3, 8, 12 y 15). Es muy importante que el profesor recuerde que, en un diagrama de difracción formado por una mezcla de minerales, las intensidades de los picos de cada mineral disminuyen proporcionalmente. La forma con la que las intensidades de los diagramas de los minerales individuales varían en un diagrama formado por una mezcla de minerales depende de muchos factores. En la mayoría de los casos, la variación de la intensidad disminuye de forma aproximadamente lineal. En el caso de la calcita, el pico de mayor intensidad (ver ficha en la base de datos AMS) coincide con el pico de 100% de la mezcla, lo que explica que las intensidades de la calcita se asemejen a las intensidades de la calcita en el diagrama de la mezcla de minerales. El pico más intenso del cuarzo (3.34 \AA) tiene en el diagrama de la mezcla problema una intensidad del 24%. Esto hace que la intensidad del resto de picos del cuarzo disminuyan en un factor de 0.24 ($24\%/100\%$), es decir, se deban multiplicar un factor 0.24. La ficha del cuarzo muestra que el segundo y tercer pico del cuarzo tienen, respectivamente, una intensidad del 22% y 14%. Aplicando una disminución lineal (i.e., multiplicando el factor por la intensidad), el segundo y tercer pico deberían tener una intensidad del $\sim 5\%$ y $\sim 3\%$, lo que coinci-

de relativamente bien con la obtenida en el diagrama experimental. Es aconsejable que el alumno realice este cálculo para asimilar mejor este proceso.

Una vez eliminados los picos de la calcita y del cuarzo en la mezcla problema, el diagrama de difracción queda constituido por un solo pico: 2.907 \AA . La identificación un mineral con un solo pico no es fácil, requiere de experiencia y, a veces, se ha de complementar la caracterización con otras técnicas (lámina delgada, fluorescencia de rayos X, etc.). Sin embargo, este escenario es propicio para que el profesor incentive al estudiante a la búsqueda y razonamiento, en términos mineralógicos y petrológicos, del mineral más probable. Siguiendo la metodología de búsqueda: sólo con el pico a 2.907 \AA , con un 0.5% de tolerancia se obtienen 143 resultados. Si se considera la presencia de CO_3 ($\%\text{CO}_3\%$) se obtienen 13 resultados, o si se considera que tiene naturaleza silicatada ($\%\text{Si}\%$), se logran 67 resultados. Si se considera la naturaleza carbonatada de este mineral, la ankerita (o dolomita rica en hierro) se ajusta perfectamente ya que si el pico más intenso de la ankerita (100%) en la mezcla es 19.1%, el segundo pico de la ankerita (6%) en la mezcla sería alrededor del 1% ($19.1 \cdot 6/100 = 1.15\%$) y no aparecería en el diagrama de difracción. Si por el contrario, se considera que el mineral restante es un silicato deberían aparecer más picos de este mineral. Para ello se ha de multiplicar por el factor 0.19 comentado anteriormente.

Si se sospecha que algún mineral podría ser un buen candidato es interesante obtener más información, como su ambiente genético más habitual, aspecto, etc. Por ejemplo, si se piensa que podría ser la ferrosilita ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), el ambiente genético indica que este mineral se encuentra en rocas ígneas básicas y ultrabásicas, hecho que no concuerda con la calcarenita objeto de estudio.

Resumiendo, el análisis mineralógico de la Piedra Bateig (variedad Azul) mediante difracción de rayos X concluye que está constituida por calcita, cuarzo y dolomita rica en hierro o ankerita. En particular, la elección de la ankerita como tercer mineral debe ser objeto de análisis crítico por parte de los alumnos, desarrollando así una capacidad de síntesis y razonamiento crítico frente a un problema de estudio en geología.

En el Anexo I se muestran los pasos para construir o simular el diagrama de difracción de esta roca formada por tres minerales, lo que podría utilizarse para aclarar la disminución relativa de los picos de una mezcla problema.

Actividad 3. Combinación de difracción y fluorescencia de rayos X.

El objetivo de esta actividad es identificar varios minerales en una muestra problema combinando dos técnicas complementarias y que se usan habitualmente juntas: difracción y fluorescencia de rayos X. Para el desarrollo de esta actividad se han

seleccionado unas eflorescencias salinas encontradas en la pared inferior de la Catedral de Rouen (Francia). Este ejemplo real tiene como objeto identificar diferentes minerales que tienen diferentes procedencias (de la roca y de las eflorescencias). La roca analizada es una caliza bioclástica porosa susceptible a ser alterada por cristalización de sales solubles. Este proceso de alteración puede llegar a ser muy agresivo en función del tipo de sal que precipite y las condiciones climáticas donde se encuentra la catedral. Por ejemplo, los sulfatos de sodio (como la mirabilita) y de magnesio (como la epsomita y hexahidrita) son muy agresivos si se compara con los cloruros (ej.: la halita), los nitratos (ej.: nitro) y el yeso. Por ello, la identificación de los minerales que están alternado la roca es fundamental a la hora de actuar sobre la conservación del monumento. Los picos principales de la muestra se recogen en la Tabla III y Fig. 4c, y el análisis de fluorescencia de rayos X en la Tabla IV.

El profesor debe explicar que la mayoría de los equipos de fluorescencia de rayos X que se utilizan para analizar muestras geológicas cuantifican generalmente los elementos desde el flúor (F) hasta el uranio (U). Por lo tanto, el análisis de los elementos mayoritarios de la Tabla IV puede que no sea completo. Por ejemplo, si la muestra contiene C o N (como los carbonatos o los nitratos), éstos no aparecerían en el resultado de los análisis.

Antes de identificar los minerales que constituyen la muestra con los datos de DRX, el alumno pue-

de intentar deducir qué minerales podría contener la muestra a partir del análisis químico, teniendo en cuenta los elementos mayoritarios presentes, los que no pueden analizar y la pérdida por calcinación (P.C.), definida como el % de pérdida de masa al calentar la muestra a 1000 °C.

La estrategia a seguir para la identificación de los minerales incluye el análisis químico. Así introducimos en *Webmineral* el valor de d_{hkl} del pico de mayor intensidad (3.0315 Å), con un 0.5% de tolerancia, e incluyendo el calcio (%Ca) ya que es el elemento más abundante en el análisis químico. Se obtienen 54 resultados. Si se introduce el segundo pico más intenso (2.2801 Å) se concluye que es la calcita. Finalmente, en la base de datos *AMS* se comprueban todos los picos de la calcita (Tabla III, picos números: 4, 8, 11, 12, 15, 18, 19, 20, 21 y 22). Este hecho concuerda con la composición química, tanto por la presencia de Ca como por la pérdida por calcinación (que incluye la descomposición de CaCO_3 a $\text{CO}_2 + \text{CaO}$).

Una vez eliminados todos los picos de la calcita, se introduce el pico restante más intenso (3.7705 Å) imponiendo que contiene K. Se obtienen tres resultados, pero se concluye que el mineral en cuestión es el nitro o *niter* en inglés (KNO_3) ya que el segundo y tercer pico de la tabla coinciden con los del nitro; además, esta sal es una eflorescencia muy común en monumentos; y por último, la presencia de este mineral concuerda con la composición química mostrada en el análisis mediante FRX (detecta la presencia de mucho K, mientras que la ausencia de nitratos se debe a que la técnica no puede detectar el N). El siguiente paso es comprobar en la base de datos *AMS* todos los picos del nitro (Tabla III, picos números: 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 16 y 17).

A partir de los picos restantes recogidos en la Tabla III se concluye que los picos 4.2692 y 7.5525 Å corresponden al yeso, y el pico a 3.3435 Å al cuarzo. Ambos minerales están en concordancia con el análisis de FRX, ya que el azufre está presente en el yeso y el silicio en el cuarzo. El resto de elementos que no están incluidos en los minerales identificados constituirán otros minerales por debajo del límite de detección de difracción de polvo.

Por lo tanto se puede concluir que la muestra problema contiene mayoritariamente calcita y ni-

Nº PICO	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	I (%)
1	11.72	7.5525	3
2	19.04	4.6619	5
3	20.79	4.2692	4
4	23.60	3.7705	8
5	23.64	3.7605	15
6	23.83	3.735	9
7	26.66	3.3435	3
8	29.44	3.0315	100
9	32.37	2.7657	5
10	33.86	2.648	7
11	36.04	2.4901	10
12	39.49	2.2801	18
13	41.19	2.1898	7
14	41.83	2.1600	5
15	43.24	2.0907	11
16	44.19	2.0479	8
17	46.79	1.9400	6
18	47.19	1.9245	6
19	47.61	1.9101	17
20	48.59	1.8722	16
21	56.64	1.6237	3
22	57.49	1.6017	7

Tabla III. Picos más intensos del diagrama de difracción de rayos X de polvo de la Actividad III.

ELEMENTO	%	ELEMENTO	%
Ca	41.60	Al	0.75
O	23.11	Cl	0.29
K	12.65	Fe	0.25
Si	1.44	Sr	0.06
S	0.98	P.C.	18.91

Tabla IV. Análisis por fluorescencia de rayos X de los elementos mayoritarios de la Actividad III. P.C.: pérdida por calcinación (% de pérdida de masa a 1000 °C).

tro y en menor proporción yeso y cuarzo, siendo la calcita y el cuarzo los minerales que constituyen la roca, mientras que el yeso y el nitro provienen de la eflorescencia.

CONSIDERACIONES FINALES

En el presente trabajo se ha mostrado una metodología alternativa y complementaria al método de las fichas PDF para la identificación de minerales mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo, utilizando bases de datos mineralógicas online de libre acceso. Las bases de datos utilizadas son *webmineral* y *AMS*. Se han elaborado tres actividades resueltas de estudios reales y en orden creciente de dificultad.

La Actividad I es el ejemplo más sencillo, ya que el diagrama de difracción está constituido por un solo mineral. Se han propuesto tres formas de abordar la identificación mineral a partir de diferente información que el profesor proporciona al alumno: (i) solo el diagrama de difracción; (ii) el diagrama de difracción y composición química; y (iii) información completa de las propiedades de la roca; teniendo como objetivo este último ejemplo el contextualizar la difracción de rayos X en la caracterización mineralógica, geoquímica y petrológica de una roca.

En la Actividad II se trabaja la identificación de minerales en una roca problema polimineral, haciendo hincapié en la identificación de los picos de difracción individuales de cada mineral en la mezcla problema, así como la disminución de sus intensidades en la misma.

La Actividad III combina dos técnicas complementarias y que se usan habitualmente de manera conjunta: difracción y fluorescencia de rayos X. Para el desarrollo de esta actividad se han seleccionado unas eflorescencias salinas formadas en la pared inferior de la Catedral de Rouen (Francia). El alumno tiene que identificar y discriminar minerales que constituyen la roca encajante y las eflorescencias.

Finalmente el desarrollo del Anexo proporciona al profesor diversas herramientas para realizar diferentes tipos de actividades o prácticas, que incluye la construcción de diagramas de difracción de muestras mono y polimineraleas, y la cuantificación semicuantitativa con el objeto de relacionar metodológicamente la identificación y cuantificación mineralógica.

BIBLIOGRAFÍA

Benavente, D., Bernabéu, A., Fort, R., García del Cura, M.A., La Iglesia, A. y Ordóñez, S. (2000). Caracterización mineralógica, petrológica y petrofísica del mármol comercial Rojo Alicante Cavarrasa, Alicante. *Geotemas*, 1, 255-260.

Benavente, D., Muñoz Cervera, M.C., Cuevas, J., Martínez-Martínez, J., Rodríguez García, M.A., Ordóñez, S. y Cañaveras, J.C. (2012). Diseño de prácticas tutorizadas en

la asignatura de Cristalografía (2º curso del Grado en Geología). *X Jornadas de Redes de Investigación en Docencia Universitaria*, Alicante [web.ua.es/es/ice/jornadas-redes/documentos/posters/244111.pdf]

Bloss, F.D. (1994). *Crystallography and crystal chemistry*. Mineralogical Society of America. pp. 545.

Downs, R.T. (2006). The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*. 003-13.

Downs, R.T. y Hall-Wallace, M. (2003) The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist*, 88, 247-250.

Klug, H.P., Alexander, L.E. (1974) *X-ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York, 2nd edition.

Ordóñez, S., Cañaveras, J.C., Benavente, D. y Bernabéu, A. (2000). Introducción a la cristalografía práctica. Ed. Universidad de Alicante. pp. 218.

Rodríguez Gallego, M. (1982). *La difracción de rayos-X*. Ed. Alhambra. Madrid. pp. 366.

ANEXO:

Sugerencias para el desarrollo de más actividades.

Si el profesor no tiene acceso a diagramas de difracción reales de una muestra mono o polimineral, o se requiere alcanzar un nivel determinado para el desarrollo de unas prácticas, las bases de datos proporcionan información suficiente para la construcción de un diagrama de difracción de una mezcla problema y de composición química.

Diagramas de difracción de muestras monominerales

El caso más sencillo es construir el diagrama de un mineral o muestra monomineral, ya que en esencia los picos del diagrama corresponden directamente a los de su ficha. Es decir, se pueden preparar tantas prácticas como minerales tiene la base de datos (varias miles de prácticas). En la base de datos *AMS*, se pueden obtener las fichas publicadas de la mayoría de los minerales. Con esta información, se le proporcionaría al alumno el listado de picos, con su ángulo de difracción, espaciado reticular e intensidades. Por otro lado, la base de datos *RRUFF* [http://rruff.info/] permite, en muchas ocasiones, obtener el diagrama completo del mineral. Existen alternativas para la simulación del diagrama de difracción como la representación simple en hojas de cálculo, como los gráficos de dispersión, barras, etc. Una representación más aproximada se puede desarrollar a partir de funciones gaussianas. Para ello, cada pico de difracción está definido por una gaussiana, donde el centro x_i correspondería al valor de 2θ y el ancho de banda, w , que podría utilizarse para definir la cristalinidad del mineral. Finalmente, el diagrama de difracción se puede construir mediante una función normalizada que suma todas las gaussianas de todos los

picos de difracción. De esta forma, el profesor puede proporcionar al alumno la tabla con los picos y el diagrama de difracción.

Diagramas de difracción de muestras poliminerale

La metodología que se sugiere contempla los siguientes pasos: (1) se obtienen las fichas publicadas de los minerales que se quiere simular en el diagrama de difracción en la base de datos AMS. (2) Se elige la intensidad de los picos más importantes de cada mineral en la mezcla problema. (3) Se calcula la intensidad de los picos de los minerales que tendrá en la muestra problema suponiendo una disminución lineal. (4) Se revisa que no se produzcan solapamientos de picos de difracción. Al construir el diagrama de la mezcla de minerales puede que algunos picos menores de los minerales coincidan en la posición 2θ del diagrama mezcla. En este caso, debería de sumarse las intensidades. Por ejemplo, un pico de intensidad 5% de un mineral en 2.201 \AA , y una intensidad de 4 % de otro mineral en 2.201 \AA , debería de agruparse en un solo pico en 2.201 \AA con una intensidad del 9%. Por último, (5) se eliminan aquellos picos que tienen una intensidad final en el diagrama de difracción de la mezcla menor 3-5% ya que podrían confundirse con el ruido de fondo.

A modo de ejemplo, vamos a construir el diagrama de difracción de la Piedra Bateig analizada en la Actividad 3.

(1) Localizar en la base de datos AMS los minerales con los que se quiere construir el diagrama de difracción de la mezcla problema (calcita, cuarzo y ankerita). Desde el punto de vista práctico, se

eliminan los picos que tienen una intensidad menor del 3-5%. En este ejemplo, todos los picos con una intensidad menor al 4 % son eliminados. (2) Asignar, bien por decisión arbitraria o bien porque se impone una concentración específica, la intensidad del pico de difracción más importante de cada mineral en la mezcla problema. En este ejemplo: calcita 100%; cuarzo 24%; ankerita 19% (Tabla A-I). (3) Calcular la intensidad de los picos de los minerales que tendrá en la muestra problema suponiendo una disminución lineal. Así, la intensidad de cada pico de la calcita debería multiplicarse por un factor 1 ($\cdot 100\%/100\%$); los del cuarzo por un factor 0.24 ($\cdot 24\%/100\%$); y los de la ankerita por un factor 0.19 ($\cdot 19\%/100\%$). (4) Revisar que no se produzcan solapamientos. (5) Finalmente se unen los picos de cada mineral, se eliminan los que tengan una intensidad menor del 4% y se ordenan de menor a mayor ángulo de difracción (2θ) o de mayor a menor espaciado (d_{hkl}). (La utilización de una hoja de cálculo facilita considerablemente estas tareas).

En la Tabla A-I se recogen los pasos seguidos para la obtención del diagrama de difracción de la mezcla problema. Los picos de difracción del diagrama experimental obtenido en la caracterización de la roca (Tabla II) y el simulado (Tabla A-I), así como el diagrama de difracción real (Fig. 4b) como el simulado (Fig. A) son muy similares.

Cuantificación

En este artículo no se ha abordado la cuantificación mineralógica a partir de un diagrama de difracción de polvo porque queda fuera del objeto del

Tabla A-I. Picos más intensos de los diferentes minerales que constituyen la muestra polimineral y diagrama de difracción de rayos X de polvo de la Actividad I.

CALCITA				CUARZO				ANKERITA				MEZCLA PROBLEMA		
d_{hkl} (\AA)	2θ ($^\circ$)	I_{MIN} (%)	$I_{MIN} \cdot F$ ($F=1$)	d_{hkl} (\AA)	2θ ($^\circ$)	I_{MIN} (%)	$I_{MIN} \cdot F$ ($F=.24$)	d_{hkl} (\AA)	2θ ($^\circ$)	I_{MIN} (%)	$I_{MIN} \cdot F$ ($F=.19$)	d_{hkl} (\AA)	2θ ($^\circ$)	I_{MEZCLA} (%)
3.861	23.04	12	12	4.253	20.89	21	5	2.91	30.76	100	19	4.253	20.89	5
3.034	29.44	100	100	3.344	26.66	100	24	2.20	40.97	5	1	3.861	23.04	12
2.495	36.01	14	14	2.456	36.60	7	2	2.02	44.79	4	1	3.344	26.66	24
2.284	39.45	18	18	2.281	39.52	7	2	1.82	50.19	5	1	3.034	29.44	100
2.095	43.18	18	18	2.127	42.51	5	1	1.80	50.81	6	1	2.91	30.76	19
1.927	47.18	5	5	1.817	50.21	11	3					2.495	36.01	14
1.913	47.53	17	17	1.541	60.04	8	2					2.284	39.45	18
1.875	48.57	17	17	1.382	67.82	5	1					2.095	43.18	18
1.626	56.61	4	4	1.375	68.24	6	1					1.927	47.18	5
1.604	57.47	8	8	1.372	68.40	6	1					1.913	47.53	17
1.525	60.74	5	5									1.875	48.57	17
1.518	61.04	4	4									1.626	56.61	4
1.440	64.73	5	5									1.604	57.47	8
1.045	95.13	4	4									1.525	60.74	5
0.964	106.29	4	4									1.518	61.04	4
												1.44	64.73	5
												1.045	95.13	4
												0.964	106.29	4

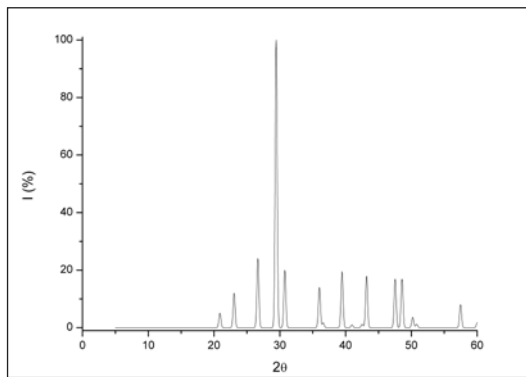


Fig. A. Simulación del diagrama de difracción de la Piedra Bateig utilizando una función gaussiana normalizada (ancho de pico 0.1 y rango 2θ : 5-60°).

presente artículo (aunque aclara muchos conceptos desarrollados en el artículo). Sin embargo, la mayoría del análisis mineralógico con DRXP incluye la cuantificación. Por ello, en este anexo vamos a comentarlo brevemente con el objeto de agrupar metodológicamente la identificación y cuantificación mineralógica.

La intensidad de cualquier línea o pico del diagrama (generalmente estimada como la altura o el área del pico) depende de la concentración de dicha fase en la muestra, por lo que es posible determinar la fracción de masa de la fase cristalina en una mezcla problema. Los métodos clásicos son el del *patrón interno* y el del *poder reflectante*, aunque muchos autores lo consideran el mismo. El método más usado en el análisis cuantitativo es la utilización de un *patrón interno*. Para ello se mide la relación entre las intensidades del pico de mayor intensidad del compuesto y del patrón, en una mezcla 1:1 en peso de ambas fases. Varios compuestos se utilizan como patrones internos: KMnO_4 , NaCl (halita), SiO_2 (cuarzo), TiO_2 (rutilo) o el CeO_2 . Pero el patrón interno que se utiliza en las fichas PDF y, por lo tanto, el que tiene más compuestos referidos es el corindón, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, esta relación está referida en muchos compuestos en los PDF (de la ICDD- International Centre for Diffraction Data) y se denota, I/I_c , donde c simboliza al corindón. Este patrón se utiliza por su estabilidad química, pureza, disponibilidad en tamaño de partícula muy pequeña y por estar libre de orientaciones preferenciales. Las fichas PDF utilizan frecuentemente la altura del pico de mayor intensidad como una aproximación a la relación de intensidades integradas (áreas). El método también suele llamarse *método del poder reflectante* ya que mide el “poder” de reflexión de un pico frente a un patrón dado. Tradicionalmente, se utilizaba el término “poder reflectante” cuando se hacía referencia al cuarzo como patrón interno. Por ejemplo, los I/I_c de la calcita y la dolomita son respectivamente 2 y 2.5 (fichas PDF 5-0586 y 79-1342), mientras que los

poderes reflectantes referidos al cuarzo son para los dos minerales igual a 1.

Es importante resaltar que las bases de datos estudiadas en este trabajo no incluyen ni el poder reflectante ni el valor de I/I_c .

A continuación se presenta el cálculo de la fracción de masa de cada mineral que constituye la muestra mineral en función sus poderes del valor de I/I_c . La fracción de masa del compuesto i , x_i , podemos escribirla como:

$$x_i = \frac{H_i I_i}{\sum_i H_i I_i}$$

donde I_i es la intensidad (o área) del pico de mayor intensidad de cada mineral. Es fácil demostrar que, para una mezcla 1:1 en peso entre el patrón interno (p.e. el corindón) y un compuesto determinado, la constante H_i tiene la siguiente expresión.

$$H_i = \frac{1}{I/I_c}$$

La metodología de identificación consta de tres partes: (1) Identificamos los diferentes minerales como se ha explicado en este artículo y/o con el método de las fichas PDF (en este caso el profesor debe proporcionar la colección de fichas PDF de este problema concreto y el valor de I/I_c). (2) Selección del pico de mayor intensidad de cada mineral, I_i , y del valor I/I_c . Si los minerales presentan poca cristalinidad (picos anchos) es más preciso trabajar con áreas. (3) Cálculo de fracción de masa de cada mineral en la muestra problema.

Por ejemplo, supongamos que tenemos el diagrama de difracción de una mezcla en la que hemos identificado tres minerales (A, B y D). Además sabemos que $(I/I_c)_A = 3.2$, $(I/I_c)_B = 0.4$ y $(I/I_c)_D = 8.5$; y que la intensidad del pico de mayor intensidad, en la mezcla problema, del mineral A es $I_A = 100$, del mineral B es $I_B = 74$ y del mineral D es $I_D = 45$, entonces la fracción de masa para el mineral A es:

$$x_A = \frac{H_A I_A}{\sum_i H_i I_i} = \frac{\frac{1}{(I/I_c)_A} I_A}{\frac{1}{(I/I_c)_A} I_A + \frac{1}{(I/I_c)_B} I_B + \frac{1}{(I/I_c)_D} I_D} = \frac{\frac{100}{3.2}}{\frac{100}{3.2} + \frac{74}{0.4} + \frac{45}{8.5}} = 0.14$$

De igual forma obtenemos que: $x_B = 0.84$ y que $x_D = 0.02$. Se puede comprobar que $x_A + x_B + x_D = 1$. ■

Fecha de recepción del original: 11/07/2012

Fecha de aceptación definitiva: 19/09/2012